Über

Derivate des o-Amidobenzamids und o-Amidobenzhydrazids.

Habilitationsschrift

der

Philosophischen Fakultät der Grossh. Ludewigs-Universität zu Giessen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Hermann Finger.

GIESSEN 1894.
Grossh. Hess. Hof- u. Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538127_0042

Über
Derivate des o-Amidobenzamids und o-Amidobenzhydrazids.

Habilitationsschrift

der

Philosophischen Fakultät der Grossh. Ludewigs-Universität zu Giessen

zur

Erlangung der venia legendi

vorgelegt von

Dr. Hermann Finger.

GIESSEN 1894.
Grossh. Hess. Hof- u. Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Einleitung.

Vor mehreren Jahren habe ich eine Abhandlung *„über Benzazimid“* veröffentlicht*), worin die Darstellung dieses Körpers aus *o-Amidobenzamid,* seine Constitution und einige seiner Derivate besprochen wurden. Ueber die Wiederaufnahme der Arbeit habe ich vor einiger Zeit im Journal für praktische Chemie kurz berichtet**) und gebe in folgendem eine Zusammenfassung der bis jetzt erhaltenen und näher geprüften Resultate.

Die Schwierigkeit, welche die Beschaffung des kostbaren Ausgangsmaterials zu vorliegender Untersuchung bietet, zwingt mich, einen Teil der gemachten Beobachtungen, als der Nachprüfung bedürftig, hier noch bei Seite zu lassen. Ich werde später hierüber an anderer Stelle Mitteilung machen.

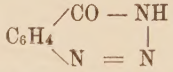
In dem von Weddige und mir zuerst dargestellten, später von mir allein weiter untersuchten *Benzazimid*, dem Kondensationsprodukt von o-Amidobenzamid und salpetriger Säure, ist der Repräsentant einer neuen Körperklasse, ein Analogon der Griess'schen Azimidokörper $\overset{''}{\mathrm{Ar}}\begin{matrix}-\mathrm{NH}^{***)}\\ |\\ \diagdown\mathrm{N}{=}\mathrm{N}\end{matrix}$ $\left[\overset{''}{\mathrm{Ar}}{=}\right.$ zweiw. arom. Rad.$\left.\right]$ erkannt worden. Von letzteren unterscheidet es sich dadurch, dass nur eines der Stickstoffatome der Gruppe $\begin{matrix}-\mathrm{NH}\\ |\\ -\mathrm{N}{=}\mathrm{N}\end{matrix}$ direkt an den aromatischen Kern gebunden ist,

*) Journ. f. pr. Ch. **37,** 431 (1888).

) Journ. f. pr. Ch. **48, 92 (1893).

***) Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15,** 1878 (1882). Zincke u. Mitarb., Ann. d. Chem. **240,** 110 (1887); **249,** 350 (1888); **255,** 339 (1889) u. a. a. O.

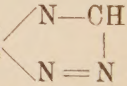
während sich zwischen das andere und den Benzolrest ein Carbonyl einschiebt. Als die den experimentellen Beobachtungen am besten Rechnung tragende Formel wurde die folgende aufgestellt:



Ein in gleicher Weise wie *Benzazimid* gewonnenes und diesem völlig entsprechendes *Toluylazimid* hat v. Niementowski*) beschrieben.

Auf einem neuen Wege wurde später *Benzazimid* selbst im Laboratorium des H. Prof. Weddige von Zacharias**) dargestellt. Im weiteren Verlauf meiner Arbeit ist es mir dann gelungen, in dem *o-Amidobenzhydrazid* einen Körper zu erhalten, der sich durch Behandlung mit salpetriger Säure gleichfalls in *Benzazimid* überführen lässt.

Sauerstofffreie Glieder der Gruppe entstehen durch Einwirkung von NO_2H auf die alkylierten o-Amidobenzylamine und o-Amidobenzylhydrazine; sie sind von ihrem Entdecker Busch***) als Derivate der *β-Phentriazins*†) beschrieben worden.

Die Abkömmlinge des *α-Phentriazins*††) $= C_6H_4$ 

und dieses selbst entstehen durch Kondensation der Säuresubstitutionsprodukte von o-Amidophenylhydrazinen oder aus Formazylketonen.

Betrachtet man die Bildungsweise des *Benzazimids* aus *Anthranilamid* und *salpetriger Säure*, so können zunächst 6 †††)

*) Journ. f. pr. Chem. **40,** 1 (1889).

) Journ. f. pr. Chem. **43, 432 (1891).

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25,** 445 (1892)

†) Vergl. Widmann, Journ. f. pr. Chem. **45,** 200 (1892). Nach diesem Nomenklaturprincip wäre das Benzazimid als β-Phenacidihydrotriazin, kürzer als β-Phentriazon zu bezeichnen.

††) Bischler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22,** 2801 (1889); Hempel, Journ. f. pr. Chem. **41,** 161 (1889); Bamberger u. Witter Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26,** 2786 (1893).

†††) Formeln, nach denen das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe seinen Platz gewechselt hätte, sind hierbei nicht berücksichtigt.

verschiedene Formeln für dasselbe construiert werden, von denen die weiter unten mit I u. II bezeichneten zu den unter IV u. V gegebenen im gleichen Verhältniss der Tautomerie stehend gedacht sind, wie dies zur Erklärung der verschiedenen Formen der Carbostyriläther und andrer ähnlicher Erscheinungen angenommen wird.

Bei der Entstehung des Benzazimids nach der Gleichung: $C_7H_8ON_2 + NOOH = 2H_2O + C_7H_5ON_3$, könnte sich erstens vorübergehend ein Diazokörper bilden und dieser unter Wasseraustritt dann in das Azimid übergehen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + NOOH = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N{=}NOH\end{matrix};$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N{=}NOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}N\end{matrix} \quad (I.)$$

Das Produkt stellt so eine gemischte innere Diazoamidoverbindung mit der Diazogruppe am aromatischen Teil dar.

Nach einer anderen Auffassung, die in neuerer Zeit festere Stützpunkte in gewissen Reaktionen des Diazobenzols gefunden hat*), würde die Nitrosaminformel $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH.NO\end{matrix}$ für das Zwischenprodukt zu schreiben sein, und dann durch Condensation ein Benzazimid der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CON\\\|\\NH{-}N\end{matrix}$ (II.) hieraus hervorgehen.

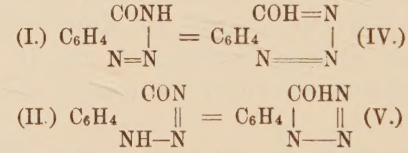
Durch Wanderung des leichtbeweglichen Wasserstoffatoms könnten I u. II in einander übergehen, während der Ersatz desselben durch ein schwerer bewegliches Radikal eine solche Atomverschiebung schon weniger leicht zu Stande kommen liesse.

Gleichfalls durch einen Bindungswechsel der Stickstoffvalenzen leitet sich aus beiden vorstehenden Formelbildern das dritte $C_6H_4\begin{matrix}CON\diagdown\\\diagup\quad NH\\N\diagup\diagdown\end{matrix}$ (III.) ab.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 514 (1894); ebenda s. weit. Litterat.

Die Annahme dieser letzteren Schreibweise würde das *Benzazimid* mit den *Pseudoazimiden*, die durch Oxydation der o-Amidoazoverbindungen entstehen, in Parallele stellen; sie fand nach der ersten Veröffentlichung über beschriebenen Gegenstand in Zincke*) ihren Vertreter. Seine eigenen Untersuchungen haben mittlerweile letzteren Forscher zur Annahme der auch von Nölting u. Abt**) verteidigten älteren unsymmetrischen Formel Kekulé's für die aus o-Diaminen mit NOOH entstehenden Azimide geführt, und späterhin***) ist denn auch seinerseits die Berechtigung der von mir für das Benzazimid gegebenen Konstitutionsformel anerkannt worden.

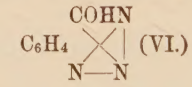
Die vierte und fünfte Möglichkeit einer Formulierung des Benzazimids ergibt sich, wie schon oben erwähnt, durch einen Desmotropismus der Formeln I u. II.



$$\text{(I.)}\quad C_6H_4\begin{array}{c}CONH\\ |\\ N{=}N\end{array} = C_6H_4\begin{array}{c}COH{=}N\\ |\\ N{=\!=}N\end{array}\quad\text{(IV.)}$$

$$\text{(II.)}\quad C_6H_4\begin{array}{c}CON\\ \|\\ NH{-}N\end{array} = C_6H_4\begin{array}{c}COHN\\ |\quad\|\\ N{-\!-}N\end{array}\quad\text{(V.)}$$

Als sechste, von vornherein jedoch unwahrscheinliche Configuration sei dann noch die folgende gegeben:



$$C_6H_4\begin{array}{c}COHN\\ \times\,|\\ N{-}N\end{array}\quad\text{(VI.)}$$

Zur Entscheidung der Frage, welche der angeführten Constitutionsformeln der Bildung und dem Verhalten des Benzazimids und seiner Derivate am besten Rechnung trüge, diente vorzugsweise das Studium der am Stickstoff alkylierten Abkömmlinge und das Verhalten dieser sowie des Benzazimids selbst gegen Säuren und Alkalien. Ferner mögen als negativer Beweis für die Unwahrscheinlichkeit der Formel II die negativen Resultate angeführt werden, die sich bei dem Ver-

---

*) Ann. d. Chem. **240,** 110 (1887).

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 2999 (1887).

***) Ann. d. Chem. **249,** 359 (1888).

such ergaben, Körper von der Constitution $C_6H_4\begin{matrix}CON\\ \|\\ N-N\\ R'\end{matrix}$ aus am Aminrest substituiertem Anthranilamid herzustellen. Im Falle der Meistbegünstigung der Configuration II hätte man wohl die leichte Entstehung solcher Verbindungen erwarten dürfen.

Im *Benzazimid* lässt sich ein Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall oder durch Silber ersetzen und aus dem so bsplw. erhaltenen *Benzazimidnatrium* durch Einwirkung von Jodmethyl ein *Methylbenzazimid* gewinnen. Ein in allen Stücken mit demselben identisches Produkt ist nun aus dem *o-Amidobenzmethylamid* durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt worden:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHCH_3\\ NH_2\end{matrix} + NOOH = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CON.CH_3\\ |\\ N=N\end{matrix}$$

Da in diesem Falle das Alkyl sich an dem mit Carbonyl verbundenen Stickstoff befindet, so wird durch die Gleichheit der so auf verschiedenem Wege erhaltenen Derivate auch für das Benzazimid selbst die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CONH\\ |\\ N=N\end{matrix}$ gefordert.

Dass bei der zuletzt angeführten Bildungsweise des Methylbenzazimids eine Wanderung der CH_3 Gruppe nach dem mittleren oder dem von der Carbonylgruppe am entferntest stehenden Stickstoffatom nicht stattgefunden hat, wird für letzteren Fall mit Sicherheit, für ersteren mit grosser Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten erwiesen, welches Benzazimid und Alkylbenzazimide gegen energischere Behandlung mit Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge zeigen.

Den hierbei stattfindenden Spaltungen sei durch folgende Gleichungen Ausdruck gegeben:

1) $C_6H_4\begin{matrix}CONR'^{*)}\\ |\\ N=N\end{matrix} + HCl + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ Cl\end{matrix} + N_2 + NH_2R'$

2) $C_6H_4\begin{matrix}CONR'\\ |\\ N=N\end{matrix} + 2H_2O\,(+SO_4H_2) = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ OH\end{matrix} + N_2 + NH_2R'$

*) R' bedeutet H oder ein einwertiges Alkyl.

$$3)\quad C_6H_4\begin{matrix}CONR'\\ |\\ N{=}N\end{matrix} + 2H_2O\,(+\,KOH) = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ \\ NH_2\end{matrix} + N_2 + HOR'$$

Wie leicht einzusehen, finden diese Vorgänge, insbesondere die mit Säuren ausgeführten Spaltungen, ihre einfache Erklärung in der hier für das Benzazimid gebrauchten Schreibweise, während die Annahme einer der andern Formeln zu teilweise sehr gezwungenen Folgerungen führen würde. Es ist eben bei diesen Körpern, insbesondere bei dem Benzazimid selbst, der Charakter einer Diazoverbindung noch deutlich ausgeprägt.

Eine willkommene Bestätigung der Richtigkeit des entwickelten Gedankenganges bietet die von Zacharias (loc. cit.) ausgeführte Synthese des *Benzazimids* aus salzsaurem *o-Diazobenzoësäureäthylester* und Ammoniak:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \\ N{=}NCl\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}CONH\\ |\\ N{=}N\end{matrix} + HCl + C_2H_5OH.$$

Über die Entstehung des Benzazimids aus o-Amidobenzhydrazid werde ich bei der Besprechung dieses Körpers eine Erklärung zu geben versuchen.

In vorliegender Arbeit sind ausser dem Methylbenzazimid noch einige weitere Alkylderivate beschrieben; dieselben sind sämmtlich der Einfachheit halber durch Behandlung der betreffenden o-Amidobenzalkylamide mit salpetriger Säure dargestellt worden. Das Verfahren, wonach die in der Amidgruppe alkylierten Anthranilamide erhalten wurden, ist das ursprünglich von Kolbe*) angegebene; es besteht in der Einwirkung des entsprechenden Amins auf die durch Oxydation des Isatins entstandene Anthranilcarbonsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ |\\ NCOOH\end{matrix} + NH_2R' = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}CONHR'\\ \\ NH_2\end{matrix}$$

Es sind in folgendem ausser *Benzazimid* und *Methylbenzazimid* aufgeführt:**) *o-Amidobenzäthylamid* und *Aethyl-*

*) s. Kolbe's letzte, n. s. Tode erschien. Arbeit: „Beiträge zur Ermittelung der chemischen Constitution des Isatins." Journ. f. pr. Chem. N. F. **30**, 467 (1884)

**) Eine weitere Anzahl analoger Produkte, hierunter die Naphtyl-Nitrophenyl-Phenylendiaminderivate, sind bereits dargestellt; auf die Be-

benzazimid; *o-Amidobenzäthylenamid*, *Aethylenbenzoylenharnstoff* und *Aethylenbenzazimid*; *o-Amidobenzallylamid* und *Allylbenzazimid*; *o-Amidobenzbenzylamid* und *Benzylbenzazimid*; *o-Amidobenz-o-nitrobenzylamid* und *o-Nitrobenzylbenzazimid*; ferner *o-Amidobenz-o-amidobenzylamid*. Der letzte Körper wurde sowohl aus Isatosäure und Amidobenzylamin als auch durch Reduktion des o-Amidobenz-o-nitrobenzylamids gewonnen. Durch letztere Synthese ist die Constitution $C_6H_4\begin{matrix}CONHCH_2C_6H_4NH_2\\NH_2\end{matrix}$ (I) mit Sicherheit festgestellt, während nach dem erstgenannten Verfahren auch noch die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CONHC_6H_4CH_2NH_2\\NH_2\end{matrix}$ (II), wenn auch als weniger wahrscheinlich, in Frage kommen konnte. Ein Blick auf Formel I zeigt, dass bei der Condensation mit salpetriger Säure die zweimal vorhandene Orthostellung Veranlassung zur Bildung zweier verschiedener Produkte sein könnte. Einmal wäre es denkbar, dass eine dem *Benzazimid* analoge Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}CO-NCH_2C_6H_4NH_2\\|\\N=N\end{matrix}$ entstünde, das andremal könnte die Condensation zu einem Körper führen, der den von Busch (loc. cit.) beschriebenen β *Dihydrophentriazinen* an die Seite zu stellen wäre:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NCOC_6H_4NH_2\\|\\N\ \ N\end{matrix}$$

In beiden Fällen kann die nicht an der Condensation beteiligte NH_2Gruppe eine weitere Veränderung erfahren. Die Lösung dieses interessanten Problems musste wegen Mangel an Material verschoben werden.

Gelegentlich der Beweisführung für die Constitution des Benzazimids habe ich bereits die erfolglosen Versuche erwähnt, die zu den *Isomeren* der *Alkylbenzazimide* führen sollten. Es sind zu genanntem Zwecke das Methylamidobenzamid*) und

schreibung des Phenylazimids wurde verzichtet, da dasselbe nach gütiger privater Mitteilung im Laborat. d. Herrn Prof. Weddige erhalten wurde.

*) Weddige, Journ. f. pr. Chem. **36**, 152 (1887)

das von mir neu dargestellte Aethylamidobenzamid in die Nitrosoverbindungen $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N{-}NO\\R'\end{matrix}$ übergeführt worden; aus diesen sollte dann durch Abspaltung von Wasser das entsprechende Alkylbenzazimid $C_6H_4\begin{matrix}CON\\\|\\N{-}N\\R'\end{matrix}$ entstehen.

Die Ausführung des Gedankens hat sich zwar nicht experimentell verwirklichen lassen*), jedoch sind ganz interessante Resultate erhalten worden, die einen Beitrag zu der von O. Fischer und Hepp**) entdeckten Umlagerung der Nitrosamine durch Behandlung mit Salzsäure liefern. Alkoholische Salzsäure bewirkt nämlich beim Methylnitrosoderivat eine einfache Abspaltung der NOGruppe unter Rückbildung des ursprünglichen Amids, während die Anwendung conc. wässriger Salzsäure eine Wanderung der Nitrosogruppe in den Kern veranlasst Das entstandene aromatische Nitrosoamin zeigt zwar die Liebermann'sche Reaktion nicht, jedoch fordern die intensiv grüne Farbe und das Verhalten des gelben, durch Wasser leicht zersetzlichen salzsauren Salzes zu einem Vergleich mit den bekannten aromatischen Nitrosoaminen heraus.

Nach dem Ergebnis der vorstehend beschriebenen Untersuchungen lag es nahe, auch das Verhalten von *o-Amidobenzhydraziden* und *o-Hydrazobenzamiden* gegen salpetrige Säure zu prüfen. Da nach einer privaten Mitteilung des Herrn Prof. Weddige***) in dessen Laboratorium ebenfalls diesbezügliche Versuche im Gange sind, beschränkte ich mich einst-

*) Zacharias, (loc. cit.) hat ebenfalls nur negative Resultate erhalten.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 2991 (1886) u. **20,** 1247 (1887)

***) Im Einverständnis mit genanntem Herrn werde ich späterhin auch die alkylierten o-Hydrazobenzamide in den Bereich der Untersuchung ziehen.

weilen auf das Studium des *o-Amidobenzhydrazid's*. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NCOOH\end{cases} + NH_2NH_2 = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Wie zu erwarten, hat sich das Hydrazid der Anthranilsäure als ein ausserordentlich reaktionsfähiger Körper erwiesen. Es ist hier die Einwirkung folgender Reagentien beschrieben: *Benzolsulfochlorid, Benzaldehyd, Brom, Cyansäure, Salpetrigsäure, Acetanhydrid.*

Benzolsulfochlorid, nach der bekannten Hinsberg'schen Methode mit dem Hydrazid in Wechselwirkung gesetzt, liefert ein *Monobenzolsulfamid*, wobei wohl die an den aromatischen Teil direkt gebundene NH_2Gruppe zur Bildung des Sulfamids in Anspruch genommen wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{matrix}$$

Benzaldehyd tritt seinerseits mit zwei Molekülen unter Wasseraustritt mit einem Molekül des Hydrazids in Reaktion, so dass ein Körper folgender Zusammensetzung gebildet wird:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + {}_2C_6H_5CHO = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONHN=CHC_6H_5\\N=CHC_6H_5\end{matrix}$$

Brom entfernt durch Oxydation die $CONHNH_2$Gruppe, indem es gleichzeitig substituierend in den Kern tritt, es entsteht als Endprodukt gewöhnliches *Tribromanilin.*

Kaliumcyanat und salzsaures Hydrazid liefern als hauptsächliches Reaktionsergebnis den von Griess entdeckten, später auch von W. Abt*) näher beschriebenen *Benzoylenharnstoff*. Die Erklärung für diesen Vorgang ist wohl die, dass ein Teil der Cyansäure oxydierend wirkt und die Hydrazidgruppe in Amid verwandelt; aus dem so unter gleichzeitiger Anlagerung eines Moleküls Cyansäure entstandenen Harnstoffderivat tritt dann Ammoniak aus unter Bildung des Benzoylenharnstoffs:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} \text{ wird oxydiert zu } C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix};$$

*) Journ. f. pr. Chem. **39**, 140 (1889)

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + CNOH = C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHCONH_2\end{matrix} = NH_3 + C_6H_4\begin{matrix}CO—NH\\|\\NH—CO\end{matrix}$$

Salpetrige Säure führt das Amidobenzhydrazid in *Benzazimid* über. Auch hier kann man annehmen, dass NOOH vorerst zu Amidobenzamid oxydiert und dann mit diesem in bekannter Weise Benzazimid liefert. Wollte man den Vorgang als einfachen Oxydationsprozess im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + 2O = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N—N\end{matrix}$$ auffassen, so lässt

sich dagegen anführen, dass andre Oxydationsmittel als salpetrige Säure bis jetzt nicht zum gleichen Ziele geführt haben*).

Acetanhydrid bildet mit Amidobenzhydrazid ein Derivat des Chinazolins, welches dadurch ein besonderes Interesse beansprucht, dass es eine Amidgruppe an Stickstoff gebunden enthält.

Die Condensation erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONHNHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix};$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONNHCOCH_3\\|\\N=CCH_3\end{matrix}$$

Das Endprodukt wäre als *Acetylanhydroacetyl-o-amidobenzhydrazid* oder als β-*Methyl*-γ-*acetylamido*-δ-*ketodihydrochinazolin* zu bezeichnen.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe erhält man die Amidobase und aus dieser durch Ersatz der NH_2Gruppe durch Wasserstoff das von Weddige**) beschriebene β-*Methyl*-γ-*ketodihydrochinazolin*.

*) *Amidobenzphenylhydrazid* gibt mit NOOH ebenfalls kein *Phenylbenzazimid* (priv. Mitt.); vergl. ferner die kürzlich erschienene Abhandlung von Curtius und Heidenreich über *Hydrazide der Kohlensäure*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 55 (1894)

) Journ. f. pr. Chem. **36, 141 (1887)

Experimenteller Teil.

Benzazimid = $C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}N\end{matrix}$

Zu einer durch Wasser mässig verdünnten Lösung von Anthranilamid in Salzsäure oder Salpetersäure lässt man unter Umschwenken und Kühlen des Reaktionsgefässes eine Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit fliessen. Ein etwaiger Überschuss des Nitrits hat keine nachteiligen Folgen. In kurzer Zeit scheiden sich feine, verfilzte Nädelchen des Azimids ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen genügt ein einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser, um die Substanz analysenrein zu erhalten. Hat man in zu concentrierter oder in warmer Lösung gearbeitet, so ist das erhaltene Produkt stark rötlich gefärbt. Bei Anwendung eines grossen Säureüberschusses bleibt ein Teil der Verbindung gelöst und muss durch Zugabe von Ammoniumcarbonat gefällt werden.

Benzazimid löst sich einigermassen in kaltem Chloroform, leicht in warmem Alkohol, siedendem Benzol und Wasser. Beim Erkalten der Lösung in Benzol scheidet sich die Verbindung in silberglänzenden Blättchen ab; aus Wasser erhält man feine, schwach rosa gefärbte Nädelchen.

Im Roth'schen Schmelzpunktsapparat beginnt das Azimid bei etwa 200° sich zu bräunen und schmilzt gegen 212° unter völliger Zersetzung.

Erhitzt man die Substanz auf dem Platinblech über freier Flamme, so verpufft sie unter Abgabe eines bräunlichen Rauches.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,2300 Gr. gaben 0,0743 Gr. H_2O und 0,4820 Gr. CO_2, entsprechend 3,59 % H und 57,17 % C.
2) 0,1388 Gr. gaben 0,0462 Gr. H_2O und 0,2915 Gr. CO_2, entsprechend 3,69 % H und 57,28 % C.
3) 0,0929 Gr. gaben 22,5 Ccm. feuchten N bei 766 Mm. Bar. und 15 ° Cels., entsprechend 28,59 % N

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_5ON_3$	1.	2.	3.
C = 57,14 %	57,15	57,28	—
H = 3,40 „	3,59	3,69	—
N = 28,57 „	—	—	28,59

Kalte rauchende Salzsäure, ebenso concentrierte Ammoniakflüssigkeit lösen das Azimid unverändert auf; aus ersterer kann es durch baldigen Zusatz von Wasser, aus letzterer durch Verdunsten eines Teils des NH_3 wieder gefällt werden; es wurden so einmal aus Ammoniak lange, sehr spröde, spiessige Nadeln erhalten. Kali und Natronlauge*) nehmen die Verbindung mit Leichtigkeit auf; wegen der beim Eindampfen der alkoholischen Lösung eintretenden Zersetzung wurde zur Darstellung des Benzazimidnatriums der weiter unten beschriebene Weg eingeschlagen.

Versuche, das Benzazimid durch Behandlung mit Chlorphosphor in einen sauerstofffreien, chlorhaltigen Körper der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CCl_2NH\\|\\N{=}N\end{matrix}$ oder $C_6H_4\begin{matrix}CCl{=}N\\|\\N{=}N\end{matrix}$ überzuführen, sind bis jetzt von keinem Erfolg begleitet worden.

Das experimentelle Material zu den im theoretischen Teil erwähnten Spaltungsvorgängen mit Hülfe von Säuren und Alkalien verspare ich bis zur Besprechung der in gleicher Weise beim Methylbenzazimid verlaufenden Versuche.

Benzazimidnatrium.

Benzazimid wird mit einer, auch in der Wärme zur Lösung unzureichenden Menge abs. Alkohols übergossen, auf

*) Ebenso Alkalicarbonate.

dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erwärmt, und dann die concentrierte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol auf einmal zugegeben.

Die Masse löst sich momentan zu einer rotgelben Flüssigkeit, aus der noch in der Wärme das Natriumsalz in gelblichen Blättchen abgeschieden wird. Das bis jetzt durch kein anderes ersetzbare Verfahren gibt keine gute und nicht immer gleichmässige Ausbeute.

Benzazimidnatrium ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Erhitzen der trockenen Substanz oder Übergiessen mit concentrierter Schwefelsäure hat Verpuffen zur Folge.

Analyse:

0,0913 Gr. gaben 0,0371 Gr. SO_4Na_2, entsprechend 13,16 % Na.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CON.Na\\|\\N=N\end{matrix}$:	Gefunden:
Na 13,6 %	13,16 %

Durch Behandlung der Natriumverbindung mit Acetylchlorid konnte ein Acetylbenzazimid nicht erhalten werden; die Imidgruppe zeigt, wohl infolge der benachbarten Stellung zum Carbonyl, einen zu aciden Charakter, um eine solche Bildung zu begünstigen. Bessere Resultate scheint die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther zu versprechen, jedoch erlaubte die geringe Menge des Reaktionsproduktes noch keine entscheidende Analyse.

Jodmethyl tritt mit Benzazimidnatrium unschwer in Wechselwirkung unter Bildung von Methylbenzazimid (s. u.).

Benzazimidsilber.

Das Silbersalz des Bezazimids scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des Azimids als weisser, käsiger, schwer von der Flüssigkeit zu trennender Niederschlag ab. Am zweckmässigsten ist es, den Körper nach dem Absaugen auf poröse Thonplatten zu streichen.

Wird Benzazimidsilber über der Flamme erhitzt, so schmilzt es anfangs und verpufft dann ziemlich lebhaft.

Benzazimidkupfer,

aus essigsaurem Kupfer und amoniakalischem Azimid gewonnen, bildet einen gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen in eine dunkelgrüne, etwas klebrige Kruste übergeht.

Methylbenzazimid = $C_6H_4 \begin{matrix} CONCH_3 \\ | \\ N{=}N \end{matrix}$

Wie schon mehrfach erwähnt, können zur Darstellung dieses Körpers zwei verschiedene Methoden dienen, von denen die unter **b** gegebene den Vorzug verdient.

a. Benzazimidnatrium wird mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden im Einschmelzrohr auf etwa 110° erhitzt. Den auf dem Wasserbade eingedampften Röhreninhalt befreit man durch Waschen mit Wasser vom gebildeten Jodnatrium und reinigt den gebliebenen Rückstand durch Sublimation oder mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem der unten genannten Solventien.

b. o-Amidobenzmethylamid wird in der oben beim Benzazimid beschriebenen Weise durch Einwirkung salpetrigsauren Alkalis in saurer Lösung in Methylbenzazimid übergeführt; man vermeidet hierbei zweckmässig, grössere Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen, schwach gelb gefärbten Nadeln des Azimids werden abgesaugt und durch Krystallisation oder Sublimieren in analysenreinen Zustand übergeführt.

Im Schmelzröhrchen beginnt Methylbenzazimid bei etwa 115° zu erweichen und ist bei 123° völlig geschmolzen; bei weiterem Erhitzen sublimiert es in weichen, weissen Nadeln, um schliesslich gegen 290° fast unzersetzt zu destillieren.

Unter heissem Wasser schmilzt die Substanz anfangs und löst sich dann zu einer das Glas schwer benetzenden Flüssigkeit, woraus beim Erkalten die Verbindung sich in feinen Nädelchen abscheidet. Das Azimid ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und verbreitet hierbei einen angenehmen ätherartigen Geruch.

Gute Lösungsmittel sind ferner: Äther, Methyl- und Äthylalkohol; sehr schwer nimmt siedendes Ligroin die Ver-

bindung auf. Aus einer Lösung in letzterem schiessen bei langsamem Erkalten lange, sehr stark glänzende, spröde Nadeln an.

In mehreren Fällen wurden aus einigen der genannten Solventien, namentlich aus Äther, neben Krystallen der nadelförmigen Modifikation auch kleine, gelbliche Rhomboeder gewonnen. Der Schmelzpunkt derselben wurde, nach sorgfältigem Auslesen, sowohl direkt, als auch nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin, wobei sich wieder Nadeln bildeten, bestimmt und ebenfalls zu 123° gefunden. Es ist hiernach kein Grund vorhanden, in dieser Modifikation eine tautomere Form wie: $C_6H_4 \begin{matrix} COCH_3 = N \\ | \\ N \text{ - - - - } N \end{matrix}$, zu vermuthen. Die Analysenresultate sind folgende:

1) 0,2600 Gr. gaben 0,0115 Gr. H_2O und 0,5699 Gr. CO_2, entsprechend 4,54 % H und 59,77 % C.
2) 0,1233 Gr. gaben 27,3 Ccm. feuchten N bei 769 Mm. Bar. und 16° Cels., entsprechend 26,13 % N
3) 0,0675 Gr. gaben 15 Ccm. feuchten N bei 737 Mm. Bar. und 9° Cels., entsprechend 25,91 % N

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_7ON_3$	1.	2.	3.
C = 59,63 %	59,77	—	—
H = 4,34 „	4,54	—	—
N = 26,08 „	—	26,13	25,91

Gegen concentrierte Salzsäure verhält sich die Methylverbindung wie Benzazimid. Mit Platinchlorid wird aus der salzsauren Lösung ein Platindoppelsalz nicht erhalten.

Um zu versuchen, ob Methylbenzazimid wie die Alkylazimidobenzole befähigt sei, ein Molekül Jodalkyl zu einer Ammoniumverbindung zu addieren, wurde es mit Jodmethyl und Holzgeist im Rohr unter wechselnden Temperaturbedingungen erhitzt. Ein Jodammoniumsalz konnte aus der nach dem Verjagen des Alkohols rückständigen, etwas jodhaltigen Masse nicht isoliert werden; es wurde die Methylverbindung in der Hauptsache unverändert zurückgewonnen.

Oxydationsmitteln gegenüber, wie CrO_3 in Eisessig, zeigt das Methylazimid grosse Beständigkeit. Zur Darstellung

etwaiger N-Benzazimidcarbonsäure dürften die Derivate mit ungesättigten Radikalen unter Umständen geeigneter sein.

Spaltung des Benzazimids u. Methylbenzazimids durch Salzsäure und Schwefelsäure.

Schon beim Erhitzen beider Körper mit concentrierter Salzsäure im Reagensglas macht sich Gasentwickelung bemerkbar; rascher verläuft die Reaktion im geschlossenen Rohr bei 120—130 °. Der Röhreninhalt erstarrt beim Erkalten teilweise zu einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse. Die beim Öffnen des Rohres entweichenden Gase fällen aus Barytwasser etwas Baryumcarbonat; der hierbei nicht absorbierte Teil verhält sich völlig indifferent, besteht also aus Stickstoff. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrierte Mutterlauge lässt bei Anwendung von Benzazimid leicht einen Gehalt an Chlorammonium erkennen; Methylbenzazimid gibt salzsaures Methylamin, welches mit Sicherheit durch die Carbylaminprobe und Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde:

0,2257 Gr. Platinsalz gaben 0,0925 Gr. Pt, entsprechend 40,98 % die Theorie verlangt 41,3 %.

Die auf dem Filter gebliebene Krystallmasse wird in heissem Wasser gelöst und unter Durchleiten eines Dampfstroms längere Zeit gekocht. Ein geringer Teil verflüchtigt sich hierbei mit den Wasserdämpfen und kann durch die sauren Eigenschaften, sowie durch die Eisenchloridreaktion als Salicylsäure angesprochen werden. In dem mit Dampf nicht flüchtigen, beim Erkalten auskrystallisierten Anteil lässt die Kupferflammenreaktion leicht einen Chlorgehalt erkennen. Der Schmelzpunkt von 139—140,5 °, die leichte Sublimierbarkeit, sowie alle andern Eigenschaften weisen auf o-Chlorbenzoesäure hin.

Zur grösseren Sicherheit wurde folgende Verbrennung ausgeführt:

0,1707 Gr. gaben 0,0489 Gr. H_2O und 0,3343 Gr. CO_2, entsprechend 3,18 % H und 53,41 % C.

Berechnet für $C_7H_5O_2Cl$:	Gefunden:
C = 53,7 %	53,41 %
H = 3,19 „	3,18 „

Das Auftreten der Salicylsäure bei der sonst glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4CON_3R' + H^2O + HCl = C_7H_5O_2Cl + N_2 + NH_2R'$$

verlaufenden Zersetzung ist der Einwirkung des Wassers auf die Chlorbenzoesäure zuzuschreiben.

Wendet man statt der Salzsäure zur Zersetzung der Azimide eine mässig concentrierte Schwefelsäure an, so ist es nur nötig, kurze Zeit im offenen Gefäss zu erhitzen, um eine reichliche Gasentwickelung zu erhalten. Nach Beendigung derselben lässt man durch Erkalten die entstandene Salicylsäure*) grösstenteils auskrystallisieren und treibt das gebildete Ammoniak, bezw. Methylamin, nach dem Übersättigen mit Kalilauge durch Destillation über. Als Erkennungsreaktionen für die Salicylsäure führe ich an:

Die Bestimmung des Schmelzpunktes, die Sublimationsfähigkeit, Violettfärbung mit Eisenchlorid, Reaktion mit Bromwasser, Auftreten des Phenolgeruchs beim Erhitzen mit Kalk. Die Bildung von Ammoniak oder Methylamin lässt sich mit gleicher Sicherheit durch die üblichen Reagentien nachweisen.

Spaltung mit Alkalien.

Benzazimid oder die Methylverbindung werden mit starker Kalilauge erhitzt**), bis die anfangs lebhafte Stickstoffentwicklung nachzulassen beginnt.

Auf Zusatz von Essigsäure entsteht dann ein Niederschlag weicher, weisser Nadeln, deren Identität mit o-Amidobenzoesäure sich durch folgende Proben erweist: In Alkalien und Mineralsäuren ist die Substanz leicht löslich; der Schmelzpunkt der durch Sublimation gereinigten Nadeln liegt bei 145—146°; durch rasches Erhitzen im Reagensrohr über der

*) Siehe die Gleichung, pag. 7.

**) Beim Methylbenzazimid beginnt die Zersetzung auch schon unschwer in der Kälte.

Brennerflamme bilden sich unter Zersetzung ölige Tröpfchen, die durch Geruch und Chlorkalkreaktion als Anilin charakterisiert sind; essigsaures Kupfer führt in ein hellgrünes Kupfersalz über, dessen Kupfergehalt gleich dem des anthranilsauren Kupfers ist:

0,3368 Gr. gaben 0,0788 Gr. CuO, entsprechend 18,67 % Cu; theoretisch berechnen sich 18,85 %.

Das bei der Zersetzung des Methylbenzazimids durch die Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONCH_3\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix} + N_2 + CH_3OH$$

verlangte Auftreten von Methylalkohol wurde mangels einer scharfen Reaktion für so geringe Mengen nicht besonders nachgewiesen.

o-Amidobenzäthylamid $= C_6H_4\begin{matrix}CONHC_2H_5\\|\\NH_2\end{matrix}$.

Das Äthylamid der Anthranilsäure wird nach der Kolbeschen Methode*) erhalten, wenn man mit Alkohol angerührte Isatosäure mit alkoholischem Äthylamin**) übergiesst; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Das Produkt wird mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gekocht, und nach dem Filtrieren der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Den hinterbleibenden Rückstand extrahiert man mit heissem Ligroin, woraus beim Erkalten sich das Amid als weisse Gallert abscheidet; dieselbe wird zwischen Papier abgepresst und im Vacuum über Paraffinschnitzeln getrocknet. Aus Benzol kann man federartige Nadeln oder Blättchen erhalten, denen jedoch eine klebrige Substanz hartnäckig anhaftet. Der Schmelzpunkt liegt bei 104—105°.

Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben etwas zu kleine Werte, was sich wohl aus der Schwierigkeit, die Substanz genügend zu reinigen, erklärt:

*) Siehe pag. 8.

**) Jedenfalls lässt sich ebensogut wässrige Lösung des Äthylamins verwenden, jedoch war eine solche nicht zur Hand.

1) 0,0884 Gr. gaben 12,8 Ccm. feuchten N bei 20 ° Cels. und 758 Mm. Bar., entsprechend 16,52 % N
2) 0,0858 Gr. gaben 12,6 Ccm. feuchten N bei 22 ° Cels. und 753 Mm. Bar., entsprechend 16,48 % N
3) 0,1410 Gr. gaben 21,8 Ccm. feuchten N bei 26,5 ° Cels. und 757 Mm. Bar., entsprechend 16,99 % N

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{11}ON_2$	1.	2.	3.
N = 17,07 %	16,52	16,48	16,99.

Äthylbenzazimid = $C_6H_4\begin{matrix}CONC_2H_5\\|\\N{=}N\end{matrix}$

Diese Verbindung wird aus der salzsauren Lösung des vorbeschriebenen Äthylamids durch Zugabe von Nitrit anfangs in öligen Tropfen gefällt, die später zu farblosen, weichen Nadeln erstarren. Alkohol, Äther, Chloroform und heisses Wasser lösen leicht. Letzteres gibt beim Erkalten die Substanz in weissen Nädelchen ab, die nach starkem Erweichen bei 70 ° geschmolzen sind. Wie die entsprechende Methylverbindung ist das Äthylbenzazimid beim Erhitzen flüchtig unter Abgabe eines ätherartigen, angenehmen Geruches.

Stickstoffbestimmungen:

1) 0,1150 Gr. gaben 23,9 Ccm. feuchten N bei 22 ° Cels. und 758 Mm. Bar., entsprechend 23,48 % N.
2) 0,0859 Gr. gaben 18 Ccm. feuchten N bei 21 ° Cels. und 758 Mm. Bar., entsprechend 23,79 % N

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_9N_3O$	1.	2.
N = 24 %	23,48	23,79.

o-Amidobenzäthylenamid = $C_6H_4\begin{matrix}CONHCH_2CH_2NHCO\\NH_2\qquad\qquad H_2N\end{matrix}C_6H_4$

In eine concentrierte, wässrige Lösung von Äthylendiamin wird unter Erwärmen Anthranilcarbonsäure eingetragen. Aus der stark schäumenden Flüssigkeit scheidet sich das Amid als weissgraue, wasserunlösliche Masse ab. Dieselbe wird von Benzol, Ligroin, Chloroform nicht aufgenommen;

in heissem Alkohol oder Amylalkohol löst sie sich schwer unter blauer Fluorescenzerscheinung. Zum Umkrystallisieren dient am besten ein Gemisch gleicher Teile Äthyl- und Amylalkohol, woraus schwach rosa gefärbte, glänzende Blättchen erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei 245° nach vorausgegangener Bräunung.

Die analytischen Daten sind folgende:

1) 0,1393 Gr. gaben 0,0804 Gr. H_2O und 0,3282 Gr. CO_2, entsprechend 6,41% H und 64,25% C.
2) 0,1102 Gr. gaben 17,4 Ccm. feuchten N bei 5° und 751 Mm. Bar., entsprechend 19,09 % N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{18}O_2N_4$	1.	2.
C = 64,43 %	64,25	—
H = 6,04 „	6,41	
N = 18,79 „	—	19,09

Mit concentrierter Salpetersäure oder Salzsäure bilden sich die ziemlich schwer löslichen, gegen Wasser unbeständigen Salze des Amids. Das hier zur Analyse gebrachte salzsaure Salz der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_2N_4 \cdot 2HCl$ wurde durch Aufgiessen des in concentrierter Salzsäure suspendierten Produktes auf eine poröse Thonplatte als weisses Pulver erhalten.

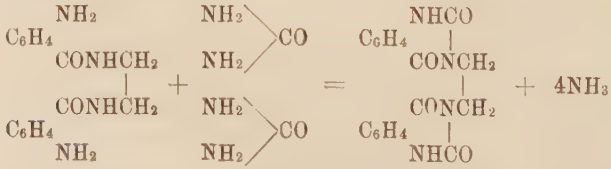
Chlorbestimmung:

0,1169 Gr. gaben 0,0909 Gr. AgCl, entsprechend 19,22 % Cl; berechnet sind 19,07 % Cl.

Durch Schmelzen des Äthylenamids mit Harnstoff entsteht der

γ-Äthylenbenzoylenharnstoff

nach der Gleichung:



Die Reagentien werden in ungefähr dem durch die Gleichung ausgedrückten Verhältnis, mit einem geringen

Überschuss von Harnstoff, vorsichtig über freier Flamme erhitzt. Die Mischung verflüssigt sich unter lebhafter Ammoniakentwickelung, um dann plötzlich zu einer festen Masse zu erstarren. Dieselbe ist nur in hochsiedenden Solventien, z. B. Nitrobenzol, Anilin, Benzoeäthern etc., löslich; leicht wird sie von heissem Phenol aufgenommen. Nach dem Auskochen mit Wasser wird das Produkt zweckmässig unter Zusatz von Tierkohle aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Phenol umkrystallisiert. Das so gereinigte Chinazolinderivat bildet undeutliche, gelbbraune Nädelchen, die erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen und dann etwas in weissen Nadeln sublimieren.

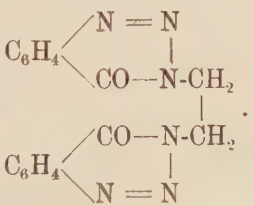
Concentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung bereits in der Kälte auf und lässt sie bei Wasserzusatz, scheinbar unverändert, wieder ausfallen.

Es wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

0,0942 Gr. gaben 12,8 Ccm. feuchten N bei 12,5 ° und 759 Mm. Bar., entsprechend 16,07 % N

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}O_4N_4$	
N = 16 %	16,07

Äthylenbenzazimid =



.

Amidobenzäthylenamid wird durch schwaches Erwärmen in verdünnter, überschüssiger Salpetersäure gelöst, und die Lösung soweit erkalten lassen, als dies ohne Ausscheidung möglich ist. Die Nitritlösung wird dann auf einmal zugefügt.

Das mit weisser Farbe ausfallende Azimid wird mit Alkohol und Tierkohle gekocht. Es scheidet sich nach dem Filtrieren in gelbweissen, glänzenden Nädelchen ab, die bei 216 ° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1364 Gr. gaben 0,0512 Gr. H_2O und 0,3004 Gr. CO_2, entsprechend 4,17 % H und 60,06 % C.
2) 0,0949 Gr. gaben 21 Ccm. feuchten N bei 6° Cels. und 751 Mm. Bar., entsprechend 26,63 % N.
3) 0,1187 Gr. gaben 26,4 Ccm. feuchten N bei 9,5° Cels. und 755 Mm. Bar., entsprechend 26,51 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{12}O_2N_6$	1.	2.	3.
C = 60 %	60,06	—	—
H = 3,75 „	4,17	—	—
N = 26,25 „	—	26,63	26,51.

Beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure im Rohr auf 160° wird die Verbindung in normaler Weise in Chlorbenzoesäure, Stickstoff und Äthylendiamin gespalten.

o-Amidobenzallylamid, $C_6H_4\begin{matrix}CONHC_3H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Wässrige Allylaminlösung und Anthranilcarbonsäure wirken schon in der Kälte lebhaft auf einander ein. Das entstandene, eine unkrystallinische Masse bildende Allylamid ist in kaltem Wasser unlöslich; unter heissem Wasser schmilzt es anfangs zusammen und löst sich dann zu einer colloiden Flüssigkeit, aus der es nur unvollkommen wieder abgeschieden wird. Von den meisten üblichen Lösungsmitteln wird die Substanz leicht aufgenommen; schwer ist sie in Ligroin löslich. Zur Reinigung dient am besten ein Gemisch von Benzol und Ligroin. Aus einer solchen, heissen Lösung scheidet sich das Amid bei raschem Erkalten häufig in hexagonalen Gebilden ab, die jedoch keine Krystalle repräsentieren, sondern nur ein Beispiel der ja häufiger beobachteten, symmetrischen Contraktion eines erstarrenden Magmas bilden. Bei langsamer Abkühlung entstehen gelblichweisse, weiche Krystallblättchen, die bei 93°, nach vorherigem Erweichen, zu einer gelblichen Flüssigkeit geschmolzen sind.

Stickstoffbestimmung:

0,1218 Gr. gaben 16,6 Ccm. feuchten N. bei 10° und 749,5 Mm.-Bar., entsprechend 16,09% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{12}ON_2$	
N = 15,91 %	16,09

Mit Salzsäure bildet das Allylamid ein Hydrochlorid und dieses mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung. Eine stimmende Analyse konnte wegen der Unbeständigkeit beider Produkte nicht erhalten werden.

Allylbenzazimid $C_6H_4\begin{matrix}CONC_3H_5\\|\\N{-}N\end{matrix}$

wird in der üblichen Weise aus dem Amid erhalten. Es bildet nach der Krystallisation aus heissem Wasser sehr lange, feine Nadeln von weisser Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 74 – 75°; bei höherem Erhitzen ist die Substanz mit eigenartigem Geruch unzersetzt flüchtig.

Stickstoffbestimmung:

0,1293 Gr. gaben 25,2 Ccm. feuchten N bei 10° und 742 Mm.-Bar., entsprechend 22,77% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_9ON_3$	
N = 22,46%	22,77

Heisse Schwefelsäure spaltet leicht in Allylamin, Salicylsäure und Stickstoff.

o-Amidobenzbenzylamid $= C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CONHCH_2C_6H_5\end{matrix}$.

Zur Darstellung übergiesst man Isatosäure mit alkoholischem Benzylamin; die unter Aufschäumen stattfindende Reaktion wird schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt. Aus heissem Weingeist krystallisieren nach der Behandlung mit Thierkohle je nach der Concentration der Lösung glänzend weisse Blättchen oder prismatische Nädelchen vom Schmp. 124—125°. Der Körper löst sich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in heissem Wasser; unter letzterem schmilzt er anfangs zusammen. Die weingeistige Lösung fluoresciert blau.

Stickstoffbestimmung:

0,1520 Gr. gaben 16,6 Ccm feuchten N bei 14,5° und 751 Mm.-Bar., entsprechend 12,66% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}ON_2$	
N = 12,39%	12,66%

Salzsäure und Salpetersäure im Ueberschuss nehmen das Amid leicht zu unbeständigen Salzen auf; beim Auflösen in Salpetersäure schmilzt die Verbindung anfangs ölig zusammen. Auf Zusatz von Kaliumnitrit zur sauren Lösung erhält man:

Benzylbenzazimid = $C_6H_4\begin{matrix}CONCH_2C_6H_5\\|\\N{=}N\end{matrix}$

als flockigen weissen Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol stellt das Azimid lange, weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 111 –112° dar. Die Substanz lässt sich unzersetzt verflüchtigen.

Analyse:

1) 0,1700 Gr. gaben 0,0800 Gr. H_2O und 0 4418 Gr. CO_2, entsprechend 5,22 % H und 70,88 % C.
2) 0,0948 Gr. gaben 14,7 Ccm. feuchten N bei 14,5° und 751 Mm. Bar., entsprechend 17,98 % N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{11}ON_3$	1.	2.
C = 70,89 %	70,88	—
H = 4,64	5,22	—
N = 17,72	—	17,98.

o-Amidobenz-o-nitrobenzylamid

$= C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CONHCH_2C_6H_4NO_2\end{matrix}$

Man gelangt zu dieser Verbindung durch Eintragen der Anthranilcarbonsäure in die erwärmte, alkoholische oder wässerige Lösung des o-Nitrobenzylamins.

Die braune Reaktionsmasse wird durch Kochen mit Tierkohle in weingeistiger Lösung und wiederholte Krystallisation aus wenig Alkohol in lange hellgelbe Nadeln oder, bei rascherem Erkalten des Filtrats, in dünne, glänzende Blättchen verwandelt. Die Mutterlaugen färben sich blaugrün. Als Nebenprodukt bildet sich in geringer Menge eine hochrote Substanz, die von Alkohol nicht aufgenommen wird. Gute Lösungsmittel für das Amid sind ausser Alkohol noch:

Holzgeist, Chloroform und Essigäther; schwer lösen Äther und heisses Wasser. Der Schmelzpunkt wurde zu 111—112° gefunden.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1570 Gr. gaben 21,4 Ccm. feuchten N bei 14° und 750 Mm. Bar., entsprechend 15,83% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}O_3H_{13}N_3$	
N = 15,5%	15,83

Die Salze der Verbindung sind meist schwer löslich.

Zur Ueberführung des Nitroamids in das:

o-Nitrobenzylbenzazimid = $C_6H_4\begin{matrix} N=N \\ | \\ CO-NCH_2 \\ \qquad C_6H_4NO_2 \end{matrix}$

löst man es in heisser, verdünnter Schwefelsäure und lässt dann in völliger Ruhe erkalten; eine Ausscheidung beim Abkühlen lässt sich so leicht vermeiden. Die gesammte, in wenig Wasser gelöste Nitritmenge wird auf einmal unter Umrühren zugegeben. Das sich rasch ausscheidende Azimid befreit man durch Kochen mit Alkohol, worin es unlöslich ist, von fremden Beimengungen und krystallisiert dann zur weiteren Reinigung aus Amylalkohol oder Essigäther um.

Die nach dem vorstehenden Verfahren in gelbweissen, kleinen Kryställchen erhaltene Verbindung beginnt im Roth'schen Apparat bei 165° zu erweichen und schmilzt erst völlig bei 178—179°. Beim Erhitzen über freier Flamme zersetzt sich die Substanz unter Feuererscheinung. Die Analysenresultate sind folgende:

1.) 0,1456 Gr. gaben 0,0486 Gr. H_2O und 0,3156 Gr. CO_2, entsprechend 3,71% H und 59,12% C.

2.) 0,1215 Gr. gaben 21,2 Ccm. feuchten N bei 14° und 750 Mm. Bar., entsprechend 20,25% N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}O_3N_4$	1.	2.
C = 59,57 %	59,12	—
H = 3,55 „	3,71	—
N = 19,86 „	—	20,25

o-Amidobenz-o-amidobenzylamid

$$= C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ CONHCH_2C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

Nach der eingangs*) gegebenen Auseinandersetzung bildet sich dieses Diamidoamid sowohl durch Reduktion des oben beschriebenen Amidobenznitrobenzylamids, als auch nach der Kolbe'schen Methode aus Isatosäure und Amidobenzylamin.

Wählt man den erstgenannten Weg, so wendet man als geeignetes Reduktionsmittel Zink und schwach erwärmte, alkoholische Salzsäure an**); wässrige Salzsäure löst das Nitroamid zu wenig, so dass es der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs nicht genügend ausgesetzt ist.

Zu Beginn der mehrere Stunden andauernden Operation nimmt der Inhalt des Reaktionsgefässes eine rote Farbe an, die später wieder verschwindet. Aus der sauren Lösung wird durch Zugabe überschüssigen, wässrigen Ammoniaks das Diamidoamid abgeschieden, nach dem Absaugen mit Alkohol und Tierkohle gekocht, aus dem Filtrat durch Wasser gefällt und schliesslich mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Die Verbindung wird so in silberglänzenden Blättchen erhalten.

Zur Darstellung des Körpers nach der anderen Methode übergiesst man Isatosäure mit wässerigem o-Amidobenzylamin. Es bildet sich unter Aufschäumen eine gelbe, wasserunlösliche Masse, die dem beim ersten Verfahren beschriebenen Reinigungsprozess unterworfen wird. Die Farbe des so erhaltenen Produktes geht etwas mehr in's Rötliche, als dies bei der durch Reduktion entstandenen Verbindung der Fall ist.

Der Schmelzpunkt des nach einer der beiden Methoden erhaltenen Diamidoamids ist 156—158°.

Zur Stickstoffbestimmung wurde das nach dem zweiten Verfahren erhaltene Material verwendet.

---

*) vergl. pag. 9.

**) Bei einem Reduktionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig wurde anscheinend ein Azokörper gebildet; die Analyse desselben missglückte und konnte wegen Materialmangel noch nicht wiederholt werden.

0,0941 Gr. gaben 14,2 Ccm. feuchten N bei 10° und 752 Mm. Bar., entsprechend 17,87 % N

Berechnet für: $C_{14}H_{15}ON_3$	Gefunden:
N=17,42%	17,87

Eine eingehendere Untersuchung des nach jeder Richtung hin interessante Resultate versprechenden Körpers musste ich mir einstweilen versagen, da nur wenige Decigramme zur Verfügung standen.

Versuche zur Darstellung isomerer Alkylbenzazimide.

Auf Seite 9 u. 10 der Einleitung ist des Versuchs gedacht, isomere Alkylbenzazimide der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CON\\|\\NR'—N\end{matrix}$ darzustellen.

Als Ausgangsmaterial sollten die Alkylamidobenzamide $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHR'\end{matrix}$ und die von ihnen abgeleiteten Nitrosamine $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NR'\cdot NO\end{matrix}$ dienen.

Erstere werden nach Weddige*) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Anthranilamid erhalten und lassen sich durch Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung leicht in die Nitrosamine überführen.

Methylnitrosamidobenzamid $=C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N.NO\\CH_3\end{matrix}$

In wenig Salzsäure gelöstes Methylamidobenzamid (Weddige) gibt auf Zusatz von Kaliumnitritlösung einen Niederschlag weisslicher Nadeln des Nitrosamins. In heissem Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich; ersteres scheidet es beim Erkalten in schimmernden Blättchen, letzterer in glänzenden, gelblichen Prismen ab.

---

*) Weddige, Journ. f. pr. Chem. **36**, 152 (1887); Knape a. gl. Orte **43**, 209 (1891).

Im Schmelzröhrchen erweicht die Substanz gegen 145° und ist bei 149° völlig geschmolzen; erhitzt man wenig höher, so tritt völlige Zersetzung ein.

Die Liebermann'sche Farbreaktion gibt der Körper in ausgezeichneter Weise.

Analyse:

1.) 0,1662 Gr. gaben 0,0823 Gr. H_2O und 0,3288 Gr. CO_2, entsprechend 5,49% H und 53,95% C.

2.) 0,1575 Gr. gaben 32 Ccm. feuchten N bei 21° und 762 Mm. Bar., entsprechend 23,19% N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_9N_3O_2$	1.	2.
C=53,63%	53,95	—
H=5,03 „	5,49	—
N=23,46 „	—	23,19

Die auf verschiedenste Weise angestellten Versuche, aus der Verbindung Wasser abzuspalten, sind ohne Erfolg geblieben; ich glaube auf die Wiedergabe derselben daher verzichten zu sollen und will in folgendem nur etwas näher die Einwirkung der Salzsäure auf das Nitrosamin beschreiben; es ergibt sich hieraus eine Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs bei Anwendung der Säure in wässriger oder in alkoholischer Lösung.

Methylnitrosamidobenzamid und alkoholische Salzsäure.

Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von salpetriger Säure und Rückbildung des Methylamidobenzamids nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N.NO\\CH_3\end{matrix} + HOH = NOOH + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHCH_3\end{matrix}$$

Das Nitrosamin wird mit etwa der vierzigfachen Menge absoluten Alkohols übergossen und dann, unter Vermeidung stärkerer Erwärmung, ein rascher Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet, bis völlige Lösung erfolgt ist. Schon zu Beginn der Operation lässt sich leicht das Auftreten salpetriger Säure nachweisen. Entfernt man nach einigen Stunden ruhigen Stehens durch einen kräftigen Luftstrom den grösseren Teil

der überschüssigen Salzsäure, so schlägt sich salzsaures Methylamidobenzamid als gelbes, sandiges Krystallpulver nieder. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base wird aus Alkohol in etwas grünlichen, grossen Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 158—160°.

Stickstoffbestimmung:

0,1900 Gr. gaben 30 Ccm. feuchten N bei 14° und 749 Mm. Bar., entsprechend 18,30% N

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{10}N_2O$	
N=18,67%	18,30

Hat man beim Einleiten der Salzsäure eine stärkere Erwärmung der Flüssigkeit nicht vermieden, so verläuft die Reaktion nicht glatt, und es wird nur wenig, stark verunreinigtes Methyl-Derivat gewonnen.

Methylnitrosamidobenzamid und wässrige Salzsäure.

Die Umsetzung vollzieht sich aller Wahrscheinlichkeit nach in der Weise, dass ein Austausch der NOGruppe gegen das zum Aminrest in Parastellung befindliche Wasserstoffatom stattfindet:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N.NO\\CH_3\end{matrix} = \overset{5}{N}\overline{O}C_6H_3—\overset{1}{C}\overline{O}NH_2—NH\overset{2}{C}\overline{H}_3 .$$

In eine zur Lösung eben ausreichende Menge concentrierter, abgekühlter Salzsäure trägt man das Nitrosamin ein und erhält so eine braunrote Flüssigkeit, die nach Stickstrioxyd und Chlor riecht. Durch sofortigen Zusatz von Ammoniak kann man den grösseren Teil der Verbindung wieder ausfällen. Lässt man einige Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich eine gelbe, krümlige Masse ab, die auf der Saugplatte mit concentrierter Salzsäure, schliesslich mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Das erhaltene Produkt erweist sich als ein leicht zersetzliches Hydrochlorid, dem schon durch Wasser die Salzsäure entzogen werden kann; leicht geschieht dies mit Ammoniak. Die durch letzteres völlig in Freiheit gesetzte Base ist intensiv grün gefärbt. In Wasser löst sie

sich in der Kälte wenig mit gelbgrüner Farbe. Durch häufiges Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man grasgrüne, verfilzte Nädelchen; heisser Alkohol scheidet beim Erkalten die gelöste Verbindung in tiefgrünen, kurzen Nadeln ab.

Die Liebermann'sche Reaktion kann nicht erhalten werden.

Das zur Analyse verwandte Material entstammt verschiedener Darstellung; die bei einigen Stickstoffbestimmungen erhaltenen Werte zeigen nicht völlige Uebereinstimmung und bedürfen einer nachträglichen Controle.

1) 0,1838 Gr. gaben 0,0882 Gr. H_2O und 0,3619 Gr. CO_2, entsprechend 5,33 % H und 53,69 % C.
2) 0,1157 Gr. gaben 0,0504 Gr. H_2O und 0,2270 Gr. CO_2, entsprechend 4,84 % H und 53,51 % C.
3) 0,0995 Gr. gaben 0,0458 Gr. H_2O und 0,1940 Gr. CO_2, entsprechend 5,12 % H und 53,18 % C.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_9N_3O_2$	1.	2.	3.
C = 53,63 %	53,69	53,51	53,18.
H = 5,03 „	5,33	4,84	5,12.

o-Aethylamidobenzamid = $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHC_2H_5\end{matrix}$.

Anthranilamid wird mit der nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + JC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHC_2H_5HJ\end{matrix}$$

berechneten Menge alkoholischen Jodäthyls im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die Umsetzung ist nach $1^1/_2$—2 Stunden beendet. Der nach dem Oeffnen des Rohres und Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Syrup wird mit Ammoniak übergossen, um die entstandenen Hydrojodide des Mono- und Diäthylamidobenzamids *) zu zersetzen.

Beim Absaugen des entstandenen Krystallbreis bleibt das Monoäthylderivat auf dem Filter zurück, während die Diäthyl-

*) Diese Verbindung wurde nicht näher charakterisiert, da sie vorderhand kein Interesse bot.

verbindung sich im Filtrat in öligen, später erstarrenden Tropfen abscheidet. Die vom Filter losgelöste Masse wird mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und so in kleine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 128—129° verwandelt. Die Ausbeute ist schlecht.

Stickstoffbestimmung:

0,1295 Gr. gaben 19,3 Ccm. feuchten N bei 21° und 758 Mm. Bar., entsprechend 16,92 % N.

Berechnet für: $C_9H_{12}ON_2$	Gefunden:
N = 17,07 %	16.92.

o-Äthylnitrosamidobenzamid = $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N \cdot NO\\C_2H_5\end{matrix}$

Bezüglich der Darstellung und des allgemeinen Verhaltens dieser Verbindung kann ich im wesentlichen auf das beim Methylnitrosamidobenzamid Gesagte verweisen.

Die aus heissem Wasser krystallisierte Substanz stellt mattgelbe, prismatische Nadeln vor, die gegen 110° schmelzen. Durch Salzsäure wird die Verbindung weit rascher angegriffen und liefert weniger gut fassbare Produkte als die entsprechende Methylverbindung. Wie letztere zeigt sie sehr schön die Liebermann'sche Reaktion.

Stickstoffbestimmung:

0,1134 Gr. gaben 20,8 Ccm. feuchten N bei 8° und 749 Mm. Bar., entsprechend 21,83 % N.

Berechnet für: $C_9H_{11}O_2N_3$	Gefunden:
N = 21,76 %	21,83

Derivate des o-Amidobenzhydrazids.

o-Amidobenzhydrazid $= C_6H_4 \begin{matrix} CONHNH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$

Die Darstellung erfolgt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NCOOH \end{matrix} + N_2H_4 = CO_2 + C_6H_4 \begin{matrix} CONHNH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Hydrazinsulfat und die berechnete Menge Ätzkali werden in etwa der 8—10fachen Menge Wasser gelöst, und unter Erhitzen die Isatosäure in kleinen Portionen zugegeben; dieselbe löst sich unter starkem Schäumen, weshalb man das Reaktionsgefäss nicht zu klein und enghalsig wählen darf. Man unterbricht das Eintragen, sobald man die Ausscheidung eines braunen Körpers wahrnimmt.

Die heiss filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das Hydrazid in gelbbraunen, flachen Prismen ab. Zur Reinigung kann man aus wenig heissem Alkohol, besser noch aus siedendem Chloroform umkrystallisieren; aus ersterem erhält man gelbe, durchscheinende, flache Prismen, aus letzterem weisse, glänzende Nädelchen, die beim Liegen allmählig matt werden; Krystallchloroform ist in denselben nicht enthalten.

Der Schmelzpunkt wurde zu 121° bestimmt.

Analyse:

1) 0,1366 Gr. gaben 0,0776 Gr. H_2O und 0,2782 Gr. CO_2, entsprechend 6,38% H und 55,54% C.

2) 0,1623 Gr. gaben 39,6 Ccm. feuchten N bei 16° und 751 Mm. Bar., entsprechend 28,105% N.

Berechnet für: $C_7H_9ON_3$	Gefunden: 1.	2.
C = 55,63%	55,54	—
H = 5,96%	6,38	—
N = 27,81%	—	28,105

Das Hydrazid reduciert leicht Salze edler Metalle und alkalische Kupferlösung. Mit Säuren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze. Durch Verreiben mit concentrierter Salzsäure erhält man ein in letzterer schwer lösliches Hydrochlorid der Formel $C_7H_9ON_3 . 2HCl$; die Chlorbestimmungen ergaben etwas hohe Werte (2—3% zu viel), da dem Salz hartnäckig etwas Säure anhaftet.

Sehr leicht ist die Substanz befähigt, mit Aldehyden, Säureanhydriden etc. Kondensationen zu erleiden.

Im folgenden sind einige, bereits eingangs erwähnte, diesbezügliche Versuche aufgeführt.

o-Amidobenzhydrazid und Benzaldehyd.

Beide Körper wirken unter spontaner Erwärmung auf einander ein, wenn sie ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden. Das erstarrte Reaktionsprodukt löst sich in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten als gelbes Krystallpulver nieder; ist die Lösung verdünnt, so erhält man unter Umständen gelbe, concentrisch gruppierte Täfelchen von anscheinend rhombischem Habitus.

Leicht lösen Chloroform und Aceton, schwer Wasser und kalter Alkohol. Der Schmelzpunkt ist 158—159°.

Zufolge der Analyse *) haben sich zwei Moleküle Benzaldehyd und ein Molekül Hydrazid an der Reaktion beteiligt:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONHN{=}CHC_6H_5\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}$$

1) 0,1163 Gr. gaben 0,0596 Gr. H_2O und 0,3265 Gr. CO_2, entsprechend 5,69% H und 76,56% C.

*) Das Material zur Analyse entstammt verschiedener Darstellung.

2) 0,1555 Gr. gaben 0,0799 Gr. H_2O und 0,43925 Gr. CO_2, entsprechend 5,71 H und 76,45% C.

3) 0,1345 Gr. gaben 0,0741 Gr. H_2O und 0,3809 Gr. CO_2, entsprechend 6,12% H und 77,23% C.

4) 0,1728 Gr. gaben 19,4 Ccm. feuchten N bei 14° und 748 Mm. Bar., entsprechend 12,99% N.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{21}H_{17}ON_3$	1.	2.	3.	4.
C = 77,06%	76,56	76,45	77,23	—
H = 5,2%	5,69	5,71	6,12	—
N = 12,84%	—	—	—	12,99.

o-Amidobenzhydrazid und Benzolsulfochlorid; Bildung des Monobenzolsulfamidobenzhydrazids

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CONHNH_2 \text{ *)} \\ NHO_2SC_6H_5 \end{matrix}$$

Unterwirft man das Hydrazid nach der Hinsberg'schen Vorschrift**) der Behandlung mit überschüssigem Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung, so scheidet aus derselben Essigsäure das Monosulfamid als weissen, in diesem Zustand etwas lichtempfindlichen Körper ab. Salzsäure kann zur Fällung nicht gut Verwendung finden, da ein Überschuss derselben das ausgeschiedene Produkt wieder löst. Monobenzolsulfamidobenzhydrazid ist sehr schwer in Wasser und Chloroform, auch in der Hitze, löslich, während es von kaltem Aceton, heissem Alkohol, Eisessig und Essigäther leicht aufgenommen wird. Die meisten Lösungen des Amids fluorescieren blau. Aus heissem Alkohol erhält man beim Erkalten weisse, blau fluorescierende, wetzsteinförmige Krystalle, die im Schmelzröhrchen bei etwa 207° sich bräunen und gegen 214° unter völliger Zersetzung schmelzen.

*) Diese Formel verdient wohl den Vorzug vor der isomeren:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CONHNHO_2SC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23, 2962 (1890).

Zur Ausführung der Schwefelbestimmung erwies sich nur die Schmelzmethode mit Ätzkali und Salpeter brauchbar.

0,4548 Gr. gaben 0,3763 Gr. SO_4Ba, entsprechend 11,36% S.

Berechnet für: $C_{13}H_{13}O_3N_3S$	Gefunden:
S = 10,996%	11,36.

Ob in einem als Nebenprodukt entstandenen Körper ein Disulfamid vorliegt, liess sich, der geringen Menge wegen, nicht entscheiden. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist gering, da die Menge des angewendeten Sulfochlorids das zur Bildung des Disulfamids nötige Mass bedeutend überstieg und letzteres sich dann ausschliesslich, oder doch vorwiegend, hätte bilden müssen.

o-Amidobenzhydrazid und Brom; Überführung in Tribromanilin (Br in 1. 3. 5).

Lässt man zu einer Lösung des Hydrazids in viel Wasser unter Umschwenken des Kolbens Bromwasser tröpfeln, so werden unter sofortiger Entfärbung des letzteren und lebhafter Gasentwickelung rosa gefärbte Flocken gefällt. Dieselben lösen sich sehr schwer auch in heissem Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Aus einer concentrierten Lösung des letzteren krystallisieren nach dem Kochen mit Tierkohle beim Erkalten feine, verfilzte, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 119°.

Der Körper enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff und reichlich Brom. Gegen Säuren und Alkalien zeigt er sich indifferent.

Die durch das gesamte Verhalten erweckte Vermutung, dass durch Oxydation und gleichzeitige Substitution das gewöhnliche Tribromanilin (Br in 1. 3 5) entstanden sei, wird durch die nach Carius ausgeführte Brombestimmung zur Gewissheit.

0,10265 Gr. gaben 0,1757 Gr. AgBr, entsprechend 72,91% Br.

Berechnet für: $C_6H_4NBr_3$	Gefunden:
Br = 72,73%	72,91.

o-Amidobenzhydrazid und Cyansäure; Entstehung von Benzoylenharnstoff*).

Zur kalten concentrierten Lösung des oben beschriebenen Hydrazidchlorhydrats wird Kaliumcyanat im molekularen Verhältnis 1 (Hydraz.) : 2 (CNOK) gegeben. Aus der etwas braun gewordenen Flüssigkeit scheiden sich nach 24 stündigem Stehen kugelig gruppierte Krystallwarzen ab. Ein Teil derselben ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten vollständig in feinen, weissen Nadeln aus; durch mehrmaliges Umkrystallisieren lässt sich eine völlige Trennung von einer in geringerer Menge auftretenden, löslicheren Substanz erzielen. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt oberhalb 350°; sie löst sich schwer in Alkohol, leicht in heissem Eisessig. Kalte Natronlauge nimmt den Körper mit schwacher Blaufluorescenz auf und lässt ihn beim Erhitzen unverändert wieder ausfallen.

Sämtliche Eigenschaften in Verbindung mit der nachstehenden Analyse zeigen, dass Benzoylenharnstoff**) vorliegt, der aus dem durch Oxydation des Hydrazids gebildeten Anthranilamid sich unter Anlagerung von Cyansäure und gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak gebildet hat.

Analyse:

1) 0,1349 Gr. gaben 0,0548 Gr. H_2O und 0,2922 Gr. CO_2, entsprechend 4,51 % H und 59,23% C.
2) 0,1513 Gr. gaben 22,6 Ccm. feuchten N bei 12,5° und 754 Mm. Bar., entsprechend 17,55% N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_6O_2N_2$	1.	2.
C = 59,26%	59,23	—
H = 3,7 „	4,51	—
N = 17,28 „	—	17,55

Die von dem erwähnten, wasserlöslicheren Nebenprodukt erhaltenen Mengen erlaubten eine nähere Untersuchung und Analyse noch nicht.

---

*) vergl. Seite 11 dieser Abhandlung.

) vergl. Abt, Journ. f. pr. Chem. **39, 140 (1889).

o-Amidobenzhydrazid und salpetrige Säure; Entstehung von Benzazimid *).

Wird die mit Eis gekühlte Lösung des Hydrazids in Salpetersäure mit Kaliumnitritlösung versetzt, so findet eine lebhafte Gasentwickelung statt. Nach einiger Zeit beginnen feine, braune Nädelchen auszufallen. Als besser hat es sich gezeigt, diese Ausscheidung nicht abzuwarten, sondern nach kurzer Einwirkungsdauer die Reaktionsflüssigkeit im Scheidetrichter mit Chloroform mehrmals auszuschütteln. Beim Verdunsten des Chloroforms erhält man dann das entstandene Produkt ebenfalls in kleinen, bräunlichen Nädelchen. Dieselben sind in heissem Wasser löslich und krystallisieren nach dem Kochen mit Tierkohle mit gelbweisser Farbe wieder aus.

Das Aussehen des Körpers, der Schmelzpunkt von 212° und die beim Erhitzen über freier Flamme eintretende, schwache Verpuffung weisen den mit den Eigenschaften des Benzazimids Vertrauteren sofort auf einen Vergleich mit diesem Körper hin. Der völlige Identitätsnachweis wird durch das Verhalten gegen Salzsäure, die Darstellung des Silbersalzes in ammoniakalischer Lösung und eine Stickstoffbestimmung erbracht.

0,0987 Gr. gaben 24.5 Ccm. feuchten N bei 14° und 748 Mm. Bar., entsprechend 28,73 % N.

Berechnet für: $C_7H_5ON_3$	Gefunden:
N = 28,57 %	28,73

o-Amidobenzhydrazid und Acetanhydrid; Condensation zu Acetylanhydroacetyl-o-Amidobenzhydrazid = $C_6H_4 \begin{matrix} \cdot CONNHCOCH_3 \\ | \\ N{-}CCH_3 \end{matrix}$ **)

Zur Erreichung einer möglichst günstigen Ausbeute des als Hauptprodukt entstehenden, in der Überschrift genannten

*) vergl. pag. 12 der Einleitung.

**) vergl. pag. 12.

Chinazolinabkömmlings wurden die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise verändert, ohne dass jedoch eine immer gleichmässige Resultate liefernde Methode bis jetzt ausfindig zu machen war.

Ich gebe in Folgendem das Verfahren, welches mir bis jetzt als das praktischste erschien.

Das Hydrazid wird in einem weiten Reagensrohr mit überschüssigem Acetanhydrid übergossen. Unter starker Selbsterwärmung des Gemenges tritt völlige Lösung ein. Zu Anfang entweichen Gasblasen, die wohl aus Wasserdampf bestehen, der durch die Condensation entstanden ist und nicht so rasch von Acetanhydrid absorbiert wird. Man erhitzt noch kurze Zeit und verjagt schliesslich das überschüssige Essigsäureanhydrid vorsichtig über freier Flamme oder im Oelbad. Der braune, grünlich fluorescierende, syrupdicke Rückstand wird, noch ehe er zum Erstarren kommt, in eine Porzellanschale gegeben und mit öfters erneuertem Äther gut durchgearbeitet. Ein Teil geht hierbei in Lösung, während der andere zu einer weissen, körnigen Krystallmasse erstarrt.

Beim Verjagen des Äthers hinterbleibt das darin Gelöste als zäher, nach Essigsäure riechender Syrup, der in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich ist. Derselbe enthält, wie ich vermute, hauptsächlich das nicht isolierte Diacetylderivat $C_6H_4 \begin{matrix} CON.N(COCH_3)_2, \\ | \\ N=CCH_3 \end{matrix}$ da beim Behandeln mit Salzsäure*) sich unter Umständen nicht unerhebliche Mengen des salzsauren, nicht acetylierten Amidochinazolinkörpers aus ihm gewinnen lassen.

Die in Äther schwer lösliche Krystallmasse ist das Monoacetylderivat des Anhydroacetylamidobenzhydrazids. Dasselbe ist leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und warmem Essigäther löslich, schwer in heissem Äther. Zum Umkrystallisieren dient am besten Essigäther, woraus grosse, durch-

*) vergl. weiter unten die Spaltung des Monoacetylderivates mit Salzsäure.

sichtige, flache Prismen mit pyramidalen Endflächen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 174°.

Analyse:

1) 0,15105 Gr. gaben 0,0726 Gr. H_2O und 0,3374 Gr. CO_2, entsprechend 5,34 % H und 60,92 % C.
2) 0,1472 Gr. gaben 0,0766 Gr. H_2O und 0,3295 Gr. CO_2, entsprechend 5,78 % H und 60,43 % C.
3) 0,17525 Gr. gaben 28,7 Ccm. feuchten N bei 10° und 758 Mm. Bar., entsprechend 19,56 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{11}O_2N_3$	1.	2.	3.
C = 60,83 %	60,92	60,43	—
H = 5,07 „	5,34	5,78	—
N = 19,35 „	—	—	19,56.

Die Acetylgruppe lässt sich durch längeres Kochen mit Barytwasser, bequemer und vorteilhafter mit Salzsäure abspalten. Man braucht nur eine Lösung des Acetylproduktes mit Chlorwasserstoffsäure einzudampfen, um reines

Salzsaures Anhydroacetyl-o-amidobenzhydrazid

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CON.NH_2 \\ | \\ N{=}CCH_3 \end{matrix} .HCl$$

zu erhalten. Das Chlorhydrat krystallisiert aus heissem Alkohol in federartigen, spitzen Nadeln mit breiter Basis. Es schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

Zur Analyse gelangte ein Präparat, welches nochmals durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt war. Das Chlorsilber wurde einfach mit Silbernitrat in heisser, salpetersaurer Lösung abgeschieden.

1) 0,2025 Gr. gaben 0,1402 Gr. AgCl, entsprechend 17,11 % Cl.
2) 0,2948 Gr. gaben 0,2018 Gr. AgCl, entsprechend 16,94 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{10}N_3OCl$	1.	2.
Cl = 16,73 %	17,11	16,94

Aus der vom Chlorsilber abfiltrierten, salpetersauren Flüssigkeit wird beim Erkalten die Abscheidung weisser

Kryställchen bemerkbar; ich werde hierauf weiter unten zurückkommen.

Anhydroacetyl-o-amidobenzhydrazid

$$= C_6H_4 \begin{matrix} CON.NH_2 \\ | \\ N{=}CCH_3 \end{matrix}$$

Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat durch Alkalien oder Alkalikarbonate in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Sie bildet feine, weisse Nädelchen, die bei 150° schmelzen und sich unzersetzt sublimieren lassen. In den meisten üblichen Solventien ist sie leicht, schwer in kaltem Wasser und heissem Ligroin löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1339 Gr. gaben 26,9 Ccm. feuchten N bei 9° und 756 Mm. Bar., entsprechend 24,04% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9ON_3$	
N = 24%	24,04.

Die Verbindung zeigt in ihren Reaktionen ausgesprochene Ähnlichkeit mit den Alkaloiden, indem die meisten für diese üblichen Fällungsmittel in der sauren Lösung der Base ebenfalls Niederschläge erzeugen; ausgenommen sind Gerbsäure und Ferricyankalium. Sehr charakteristisch ist in Folge der reducierenden Eigenschaften des Amidokörpers die für Morphium bekannte Berlinerblaureaktion mit Ferrichlorid und Ferricyankalium. Die mit Phospormolybdänsäure erhaltene Fällung wird durch Reduktion mit der Zeit ebenfalls blau. Jodjodkalium gibt eine dicke, braune, flockige Ausscheidung, die sich bei einigem Stehen in grün-bronceglänzende Blättchen verwandelt, deren äusserer Habitus lebhaft an den bekannten Chininherapathit erinnert. Goldchlorid liefert ein öliges Golddoppelsalz.

Durch Zusatz von Platinchlorid zur concentrierten Lösung des Chlorhydrats fallen bei Vermeidung stärkerer Er-

schütterung weisse, kugeliche Aggregate des salzsauren Salzes aus, die bald das ganze Gefäss erfüllen; reibt man jedoch von vornherein mit dem Glasstabe oder erwärmt schwach, so erhält man ein helles Platindoppelsalz, das sich durch sehr vorsichtige Krystallisation aus heissem Wasser in derbere, braungelbe Kryställchen überführen lässt. Dieselben schmelzen unter Schwarzwerden gegen 240—241°. Längeres Kochen der wässrigen Lösung hat völlige Zersetzung zur Folge. Der mangelnden Beständigkeit halber fallen die Zahlen für Platin etwas zu niedrig aus.

1) 0,1385 Gr. gaben 0,0306 Gr. Pt, entsprechend 22,09%.
2) 0,3273 Gr. gaben 0,0728 Gr. Pt, entsprechend 22,24%.
3) 0,1533 Gr. gaben 0,0339 Gr. Pt, entsprechend 22,11%.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{18}H_{20}O_2N_6Cl_6Pt$	1.	2.	3.
Pt = 25,62%	22,09	22,24	22,11.

Das Salz war im Toluolbad getrocknet.

Silbernitrat addiert sich direkt zur Amidobase zu einer Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 \begin{matrix} CON.NH_2 \\ | \\ N{=}C.CH_3 \end{matrix} .NO_3Ag$$

Die Entstehung derselben ist bereits gelegentlich der Analyse des Chlorhydrats auf Seite 41 bemerkt worden. Die dort erwähnte krystallinische Abscheidung des salpetersauren Filtrats der Chlorbestimmung gibt nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser glänzende, lichtempfindliche Blättchen von dem verlangten Silbergehalt.

0,3266 Gr. gaben 0,1016 Gr. Ag, entsprechend 31,11 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9O_4N_4Ag$	
Ag = 31,24 %	31,11.

Natürlich lässt sich die Verbindung auch durch Fällen einer salpetersauren Lösung der Base mit Silbernitrat darstellen.

Anhydroacetyl-o-amidobenzhydrazid und salpetrige Säure; Entstehung von Anhydroacetyl-o-amidobenzamid *) = $C_6H_4 \begin{matrix} CONH \\ | \\ N{=}CCH_3 \end{matrix}$

Das Anhydrohydrazid wird in salpetersaurer Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzt, und der entstandene weisse Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die beim Erkalten der Lösung ausfallenden, seideglänzenden Nädelchen schmelzen nach vorherigem Erweichen bei 239—240° und lassen sich unzersetzt sublimieren. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther, Benzol und kaltem Weingeist. Wässerige Alkalien sowie verdünnte Salzsäure nehmen die Substanz rasch und vollständig auf; langsamer und schwieriger ist dies bei Anwendung concentrierten Ammoniaks der Fall. Aus einer Lösung in letzterem erhält man nach Zugabe von Silbernitrat beim Verdunsten des Ammoniaks einen weissen, silberhaltigen Niederschlag; derselbe entsteht gleichfalls aus heisser, wässeriger Lösung mit Silbersolution. Ein Platindoppelsalz konnte aus salzsaurer Lösung nicht erhalten werden, ebensowenig ein Chromat. Charakteristische Fällungen gibt die durch eine eben ausreichende Menge Kalilauge hergestellte Lösung mit Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür.

Die analytischen Zahlen sind folgende:

1) 0,1056 Gr. gaben 0,0502 Gr. H_2O und 0,2614 Gr. CO_2, entsprechend 5,28 % H und 67,51 % C.
2) 0,1089 Gr. gaben 16,6 Ccm. feuchten N bei 7,5° und 742 Mm. Bar., entsprechend 18,69 % N.
3) 0,1110 Gr. gaben 16,9 Ccm. feuchten N bei 7,5° und 744 Mm. Bar., entsprechend 18,04 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_8N_2O$	1.	2.	3.
C = 67,5 %	67,51	—	—
H = 5 %	5,28	—	—
N = 18 %	—	18,09	18,04.

*) vergl. pag. 12.

Analyse der Silberverbindung:

1) 0,2346 Gr. gaben 0,0923 Gr. Ag, entsprechend 39,34%.
2) 0,0723 Gr. gaben 0,0291 Gr. Ag, entsprechend 40,25%.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_7N_2OAg$	1.	2.
Ag = 40,37%	39,34	40,25.

Vergleicht man die für die Verbindung genannten Eigenschaften und die analytischen Resultate mit denen, die Weddige*) für das Anhydroacetyl-o-amidobenzamid gegeben hat, so ergibt sich eine fast völlige Übereinstimmung mit letzterem. Zur Beseitigung der kleinen Differenzen, die zwischen den beiderseitigen Angaben bezüglich des Schmelzpunktes (W. 232—233°) sowie des Chromats und Platindoppelsalzes bestehen, habe ich nach Weddiges Vorschrift das Anhydroacetylamidobenzamid dargestellt und völlige Gleichheit mit dem aus dem Hydrazid und salpetriger Säure erhaltenen Präparat gefunden. In einer gütigen, privaten Mitteilung bestätigt mir Herr Prof. Weddige, dass die von ihm gegebene Schmelztemperatur im offenen Becherglas ermittelt wurde, wonach ja die etwas niedrigere Zahl leicht erklärlich ist. Die Bildung des Platindoppelsalzes und Chromats scheint an gewisse, zufällige Bedingungen geknüpft zu sein.

Durch die Überführung des Hydrazidderivats in das Anhydroacetylamidobenzamid darf die für ersteres gegebene Constitutionsformel, die ja auch dem gesamten, sonstigen Verhalten Rechnung trägt, als sicher bewiesen gelten. Es lässt sich für den Vorgang die einfache Gleichung aufstellen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CON.NH_2\\|\\N{=}CCH_3\end{matrix} + NOOH = H_2O + N_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}C.CH_3\end{matrix}.$$

*) Journ. f. pr. Chem. **36**, 141 (1887).

Zum Schluss dieser Arbeit ist es mir Bedürfnis, Herrn Prof. Naumann, der mir die Hülfsmittel seines Laboratoriums in ausgiebigster Weise zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Giessen, im März 1894.